



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08L 101/00, 23/04, H01B 1/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/17274 (43) Date de publication internationale: 30 mars 2000 (30.03.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02238 (22) Date de dépôt international: 21 septembre 1999 (21.09.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/11786 22 septembre 1998 (22.09.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HOURQUEBIE, Patrick [FR/FR]; 9, Les Magnolias, F-37320 Esvres sur Indre (FR). MARSACQ, Didier [FR/FR]; 9 bis, route des Grottes Pétrifiantes, F-37510 Savonnières (FR). MAZABRAUD, Philippe [FR/FR]; 10, rue du Faubourg Madeleine, F-45000 Orléans (FR). (74) Mandataire: LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).	(81) Etats désignés: JP, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: MATERIAL WITH IMPROVED RESISTANCE TO THERMAL AGEING AND METHOD FOR MAKING SAME		
(54) Titre: MATERIAU A RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT THERMIQUE AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a material with improved resistance to thermal ageing, a method for making said material and the use of said material for making high voltage and very high voltage cables. Said material with improved resistance to thermal ageing comprises a conductive polymer dispersed in an insulating polymer and has heterogeneous particles of size not more than 0.1 μm. observed in scanning electron microscopy. The method for obtaining said homogeneity is characterised in that it consists in: dissolving a conductive polymer in an organic solvent to form an impregnating solution; impregnating granules consisting of an insulating polymer or a mixture of insulating polymers with said impregnating solution.</p>		
(57) Abrégé		
<p>La présente invention se rapporte à un matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée, à un procédé de fabrication de ce matériau, et à l'utilisation de ce matériau dans la fabrication de câbles haute et très haute tension. Le matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée, comprend un polymère conducteur dispersé dans un polymère isolant et présente des hétérogénéités de taille inférieure ou égale à 0.1 μm, observée en microscopie électronique à balayage. Le procédé de l'invention permettant d'obtenir cette homogénéité comprend les étapes consistant à: dissoudre un polymère conducteur dans un solvant organique, pour former une solution d'imprégnation, imprégner des granulés constitués d'un polymère isolant ou d'un mélange de polymères isolants avec ladite solution d'imprégnation.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**MATERIAU A RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT
THERMIQUE AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

DESCRIPTION

5

Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte à un matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée, à un procédé de fabrication de ce matériau, et à
10 l'utilisation de ce matériau dans la fabrication de câbles haute et très haute tension.

Le matériau selon l'invention est un matériau isolant qui présente des caractéristiques de résistance au vieillissement thermique, en particulier de
15 résistance au vieillissement thermique par oxydation, améliorées.

Ce matériau aux caractéristiques de vieillissement thermique améliorées peut être utilisé dans tout dispositif nécessitant une isolation électrique et
20 notamment pour les câbles très haute tension, même à des températures élevées.

Art antérieur

Les matériaux utilisés pour fabriquer des câbles
25 ou des dispositifs d'isolation électrique sont souvent à base de polymères organiques isolants, tels que des polyoléfines.

La fabrication de matériaux à résistance au vieillissement thermique, en particulier à résistance
30 au vieillissement thermique par oxydation, améliorée implique l'addition d'antioxydants.

Généralement, les antioxydants utilisés pour stabiliser les polyoléfines sont des molécules de masse

moléculaire assez faible, qui ont tendance à migrer vers l'extérieur du polymère.

Les matériaux ainsi fabriqués ne résistent pas bien au vieillissement, en particulier au
5 vieillissement thermique par oxydation.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour but de fournir un matériau ayant une très grande stabilité
10 thermique dans le temps, notamment à l'oxydation.

Le matériau de l'invention est un matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée, comprenant un polymère conducteur, de préférence de 10 à 5000 ppm de polymère conducteur, dispersé dans un
15 polymère isolant et présentant des hétérogénéités de taille inférieure ou égale à 0,1 μm , observée en microscopie électronique.

Les matériaux de l'invention contiennent des taux très faibles de polymère conducteur, appelé aussi ci-après polymère conjugué, typiquement de 10 à 5000 ppm, dans l'état dopé ou dédopé.
20

De façon avantageuse, le polymère isolant peut être choisi parmi les résines thermoplastiques telles que les résines acryliques, styréniques, vinyliques ou
25 cellulosiques ou parmi les polyoléfines, les polymères fluorés, les polyéthers, les polyimides, les polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs copolymères ou des mélanges entre homopolymères et copolymères.

30 Par exemple, le polymère isolant peut être choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-

styrène-diène monomère, le polyvinylidène fluoré, l'acrylate de butylène ou les copolymères d'éthylène et d'acrylate de vinyle, pris seuls ou en mélange.

Le polymère isolant peut être également un polymère thermosettable choisi alors parmi les polyéthers, les résines époxydes ou les résines thermodurcissables.

De façon avantageuse, le polymère conducteur présente un point de fusion ou de ramollissement compatible avec sa mise en oeuvre avec le polymère isolant retenu. En outre, la pureté de ce polymère conducteur devra être maximale car sinon les impuretés peuvent avoir une influence sur les caractéristiques de conduction en tension obtenue avec les matériaux de référence. Il devra être soluble dans les solvants organiques dans son état dopé (oxydé) ou au moins partiellement dans son état dédopé (réduit).

D'après l'invention, le polymère conducteur peut être un polymère chargé de type organique possédant un système conjugué π , délocalisé sur au moins 7 atomes, sur la chaîne principale du polymère ou les ramifications de celle-ci. Ce polymère conducteur peut être soit un polymère conducteur simple, soit un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant, soit un copolymère comportant un ou des systèmes conjugués, ou toute structure chimique organique suffisamment délocalisée ou présentant une conductivité suffisante d'au moins $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

De telles molécules peuvent être par exemple des porphyrines ou la vitamine A. Lorsqu'il s'agit de polymères, celui-ci est choisi de façon avantageuse pour contenir un groupe comprenant le polythiophène, les thiophènes, la polyaniline, le polypyrrole, le

polyacétylène, le polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

Les matériaux de l'invention sont obtenus par un
5 mélange homogène d'un polymère conjugué et d'un
polyoléfine conduisant à une homogénéité à une échelle
inférieure à 0,1 μm . En effet, la réalisation de tels
matériaux par mélange direct des poudres ou granulés ne
permet pas d'obtenir l'amélioration des propriétés de
10 vieillissement pour des taux de polymère conjugué de
l'ordre de quelques 1000 ppm.

Aussi, l'invention fournit également un procédé de
fabrication de matériaux à résistance au
vieillissement, en particulier au vieillissement
15 thermique par oxydation, améliorée, caractérisé en ce
qu'il comprend les étapes consistant à :

- dissoudre au moins un polymère conducteur dans
un solvant organique, de façon à former une
solution d'imprégnation,
- 20 - imprégner des granulés constitués d'un polymère
isolant ou d'un mélange de polymères isolants
avec ladite solution d'imprégnation,
- évaporer le solvant de façon à obtenir des
granulés de polymère isolant recouverts d'un
25 polymère conducteur,
- sécher lesdits granulés,
- extruder ou mélanger à chaud lesdits granulés
pour former un mélange homogène.

Le procédé de l'invention permet de disperser le
30 polymère conjugué dans le polymère isolant à une
échelle quasi-moléculaire.

La réalisation des mélanges passe par une première phase d'imprégnation des granulés de polymère isolant par une solution contenant le polymère conjugué. L'utilisation de ce procédé permet d'obtenir un très bon mélange présentant l'homogénéité requise, mais n'est en aucun cas une limitation de l'invention. Tout autre procédé permettant d'obtenir des mélanges homogènes à une échelle inférieure à 0,1 micron peut convenir.

10 Après évaporation du solvant, les granulés de polymère isolant sont recouverts par la charge organique. Les granulés sont ensuite séchés en étuve et mis en oeuvre par extrusion. Le jonc obtenu est granulé. Les granulés obtenus peuvent alors se mettre
15 en oeuvre par toutes les techniques de mise en forme classiques utilisables pour le polymère isolant tel qu'un moulage, un calandrage, une injection, une extrusion, etc...

Les caractéristiques structurales du polymère conjugué tels que sa longueur de conjugaison, sa masse molaire moyenne, son taux de défaut dans la chaîne ont, même à des taux très faibles, une influence sur les stabilisations thermiques obtenues avec des matériaux de l'invention. Ces caractéristiques pourront être
20 contrôlées par les conditions de synthèse du polymère conjugué.
25

Selon le procédé de l'invention, le polymère conducteur peut représenter de 10 à 5000 ppm du polymère isolant.

30 Selon l'invention, le polymère isolant et/ou le polymère conducteur peut, peuvent, être celui, ceux, cité(s) précédemment.

Le matériau de l'invention montre une très bonne résistance au vieillissement thermique, notamment à l'oxydation, comme le montrent les exemples illustratifs et non limitatifs ci-dessous, et les
5 courbes des figures 1 et 2 en annexe.

Ce matériau, obtenu par exemple par le procédé précité, peut être utilisé dans la fabrication de câbles haute et/ou très haute tension.

Plus précisément, il est possible de remplacer le
10 polyéthylène réticulable chimiquement (PRC) actuellement utilisé dans les câbles très haute tension par le matériau obtenu par le procédé selon l'invention.

15 Description des figures

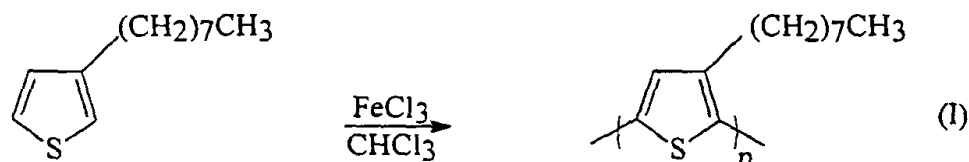
La figure 1 est un graphique montrant l'évolution de l'absorbance à 1715 cm^{-1} (acides et cétones) en fonction de la durée de thermo-oxydation pour un polyéthylène vierge et pour le même polyéthylène
20 stabilisé comme décrit dans l'exemple 1 (PBT FeCl_3) et dans l'exemple 2 (PBT Magnésium) suivants.

La figure 2 est un graphique montrant l'évolution de l'absorbance à 1715 cm^{-1} (acides et cétones) en fonction de la durée de thermo-oxydation pour un
25 polyéthylène vierge et pour un polyéthylène stabilisé comme décrit dans l'exemple 3 suivant.

Exemple 1

Du poly(octyl-3 thiophène) (POT) a été synthétisé
30 par oxydation au chlorure ferrique dans le chloroforme suivant une méthode décrite dans R. SUGIMOTO, S. TAKEDA, H.B. GU, K. YOSHINO, Chemistry Express, vol. 1,

n°11, pp. 635-638 (1986). L'équation (I) chimique suivante résume cette synthèse :



5

Les paramètres affectant les propriétés de stabilisation thermique sont ici le rapport oxydant sur monomère, le solvant et la température de polymérisation.

400 mg du polymère précité sont dissous dans 200 ml de tétrahydrofurane (THF) de manière à obtenir la solution d'imprégnation. On rajoute alors 200 g de granulés de polyéthylène basse densité. Le solvant est évaporé à 50°C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un film de polymère conjugué est alors déposé sur les granulés. Ces granulés sont séchés sous vide, à température ambiante pendant 24 h. Les granulés sont ensuite extrudés. Une bande de mélange est obtenue par une filière plate de largeur 50 mm.

Le matériau se présente alors sous la forme d'une bande translucide de couleur rouge brique contenant 2000 ppm de POT.

Une analyse en microscopie électronique à balayage ne permet pas de déceler d'hétérogénéités à l'échelle de 0,1 µm dans le matériau fabriqué dans cet exemple.

A titre de comparaison, le même matériau réalisé en mélangeant directement la poudre de polymère conducteur et la poudre de polymère isolant avant

l'extrusion conduit à un matériau présentant des hétérogénéités de taille de l'ordre de 0,2 micron.

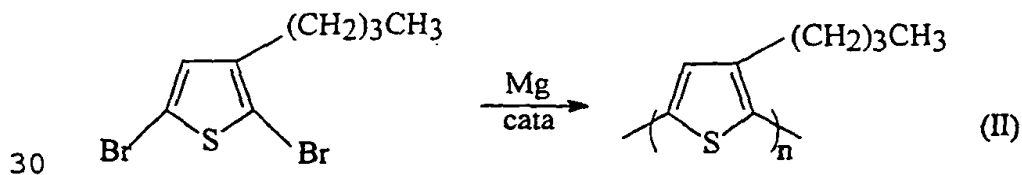
Des mesures de la vitesse d'oxydation lors d'un vieillissement à 80°C du matériau fabriqué dans cet exemple ont été réalisées en même temps que des mesures de la vitesse d'oxydation lors d'un vieillissement à 80°C d'un polyéthylène vierge. Le vieillissement a été réalisé dans une étuve.

La figure 1 est un graphique réalisé à partir de ces mesures montrant l'évolution de l'absorbance à 1715 cm⁻¹ (acides et cétones) en fonction de la durée en heures de thermo-oxydation pour un polyéthylène vierge (courbe référencée 1) et le même polyéthylène stabilisé comme décrit dans cet exemple 1 (courbe référencée 3).

On note d'après ces résultats, par rapport au polyéthylène vierge, une diminution de la vitesse d'oxydation lors d'un vieillissement à 80°C pour le matériau selon l'invention. On montre ainsi que la présence du polymère conjugué permet de stabiliser le matériau.

Exemple 2

Du poly(butyl-3 thiophène) (PBT) a été synthétisé suivant une méthode générale décrite dans O. INGANÄS, W.R. SALANECK, J.E. ÖSTERHOLM, J. LAAKSO, Synthetic Metals, 22, pp. 395-406 (1988) en remplaçant l'iode par du brome. L'équation (II) chimique suivante résume cette synthèse :



Le contrôle des conditions de synthèse permet de faire varier les caractéristiques du matériau et les propriétés finales du mélange. Par exemple la masse moléculaire va dépendre des conditions de synthèse et modifier les propriétés de solubilité du polymère conjugué dans la matrice dans laquelle il est introduit.

10 Le polymère obtenu est mis en oeuvre comme dans l'exemple 1. Une bande translucide de couleur orangée, contenant 2000 ppm de PBT est obtenue.

Une analyse en microscopie électronique à balayage ne permet pas de déceler d'hétérogénéités à l'échelle
15 de 0,1 μm dans le matériau fabriqué dans cet exemple.

Des mesures de la vitesse d'oxydation lors d'un vieillissement à 80°C du matériau fabriqué dans cet exemple ont été réalisées. Les résultats de ces mesures ont permis de construire la courbe 5 sur la figure 1
20 précédemment citée.

On note d'après ces résultats, par rapport au polyéthylène vierge, une diminution du taux d'oxydation en fonction du temps lors d'un vieillissement à 80°C pour le matériau selon l'invention. On montre ainsi que
25 la présence du polymère conjugué permet de stabiliser le matériau. Cette stabilisation est du même ordre que celle obtenue avec le polymère du premier exemple (courbe référencée 3 sur la figure 1).

30 Les exemples 1 et 2 montrent donc que les polymères conjugués dérivés du thiophène selon la présente invention permettent de retarder fortement l'oxydation du polyéthylène. En effet, le matériau non

stabilisé commence à se dégrader après 1000 heures d'étuvage à 80°C, alors qu'après 6000 heures les matériaux de l'invention ne sont toujours pas dégradés à cette même température.

5

Exemple 3

Un mélange à base de polyaniline (Pani) et de polyéthylène basse densité est réalisé. Une poudre de polyaniline dopée par l'acide dodécylbenzènesulfonique dont la réalisation est par exemple décrite dans Y. CAO, P. SMITH, A.J. HEEGER, Synthetic Metals, 48, pp. 91-97 (1992) est utilisée. Cette poudre est mise en solution dans le xylène. Cette solution est utilisée pour imprégner les granulés suivant le procédé de l'invention, comme dans l'exemple 1.

Les granulés obtenus sont extrudés comme dans l'exemple 1. Une bande translucide verte contenant 500 ppm de Pani est alors obtenue.

Une analyse en microscopie électronique à balayage ne permet pas de déceler d'hétérogénéités à l'échelle de 0,1 μm dans le matériau fabriqué dans cet exemple.

Des mesures de l'évolution de l'absorbance à 1715 cm^{-1} (acides et cétones) en fonction de la durée en heure de thermo-oxydation ($T=90^\circ\text{C}$, épaisseur 500 μm) pour un polyéthylène vierge et un polyéthylène stabilisé comme dans cet exemple 3 ont été réalisées. La figure 2 en annexe est un graphique réalisé à partir de ces mesures.

La stabilisation des propriétés obtenue est là aussi très importante, pour un vieillissement plus sévère, puisque l'oxydation du matériau de la présente invention (courbe référencée 7) ne se produit qu'à partir de 600 heures de vieillissement à 90°C alors que

l'oxydation du polyéthylène vierge débute à partir de 50 heures (courbe référencée 9).

Exemple 4 : Fabrication d'un câble haute tension

5 Le câble fabriqué comprend une âme conductrice (noyau), recouverte successivement d'un écran semi-conducteur interne, d'un matériau de l'invention tel que ceux des exemples 1 à 3, d'un écran semi-conducteur externe et d'une gaine de protection. Ce câble présente
10 une meilleure résistance au vieillissement à l'oxydation thermique, même à des températures de 90°C.

 L'utilisation d'un polymère conjugué dans des mélanges homogènes à une échelle inférieure ou égale à
15 0,1 μm , qui fait l'objet de la présente invention, est une solution qui permet d'augmenter de manière surprenante les performances au niveau de la durée de vie du matériau soumis à une contrainte thermique.

REVENDICATIONS

1. Matériau isolant à résistance au vieillissement thermique améliorée, comprenant un polymère conducteur
5 dispersé dans un polymère isolant et présentant des hétérogénéités de taille inférieure ou égale à 0,1 μm , observée en microscopie électronique à balayage.

2. Matériau à résistance au vieillissement
10 thermique améliorée selon la revendication 1 comprenant de 10 à 5000 ppm de polymère conducteur dispersé dans le polymère isolant.

3. Matériau à résistance au vieillissement
15 thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi les résines thermoplastiques telles que les résines acryliques, styréniques, vinyliques ou cellulosiques ou parmi les polyoléfines, les polymères
20 fluorés, les polyéthers, les polyimides, les polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs copolymères ou des mélanges entre homopolymères et copolymères.

25 4. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse
30 densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-propylène-diène monomère, le polyvinylidène fluoré, l'éthylène butacrylate ou les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, pris seuls ou en mélange.

5. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi
5 parmi les résines thermodurcissables telles que les polyesters, les résines époxydes ou les résines phénoliques.

6. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère conducteur présente
10 une conductivité d'au moins environ 10^{-9}S.cm^{-1} .

7. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère conducteur est un
15 polymère conducteur simple, un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant ou un copolymère contenant au moins un système conjugué.

20 8. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère conducteur est choisi parmi le polythiophène, les polyalkylthiophènes, la
25 polyaniline, le polypyrrole, le polyacétylène, le polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

9. Procédé de fabrication de matériaux isolant à résistance au vieillissement thermique améliorée tel
30 que défini dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- dissoudre au moins un polymère conducteur dans un solvant organique, de façon à former une solution d'imprégnation,
- 5 - imprégner des granulés constitués d'un polymère isolant ou d'un mélange de polymères isolants avec ladite solution d'imprégnation,
- évaporer le solvant de façon à obtenir des granulés de polymère isolant recouverts d'un polymère conducteur,
- 10 - sécher lesdits granulés,
- extruder ou mélanger à chaud lesdits granulés pour former un mélange homogène.

10. Procédé de fabrication selon la revendication
15 9, caractérisé en ce que le polymère conducteur représente 10 à 5000 ppm du polymère isolant.

11. Procédé de fabrication selon la revendication
9, caractérisé en ce que l'imprégnation des granulés
20 s'effectue par trempage de ceux-ci dans la solution d'imprégnation.

12. Procédé de fabrication selon la revendication
9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi
25 parmi les résines thermoplastiques telles que les résines acryliques, styréniques, vinyliques ou cellulosiques ou parmi les polyoléfinés, les polymères fluorés, les polyéthers, les polyimides, les polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs
30 copolymères ou des mélanges entre homopolymères et copolymères.

13. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-propylènediène monomère, le polyvinylidène fluoré, l'éthylène butacrylate ou les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, pris seuls ou en mélange.

14. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi les résines thermodurcissables telles que les polyesters, les résines époxydes ou les résines phénoliques.

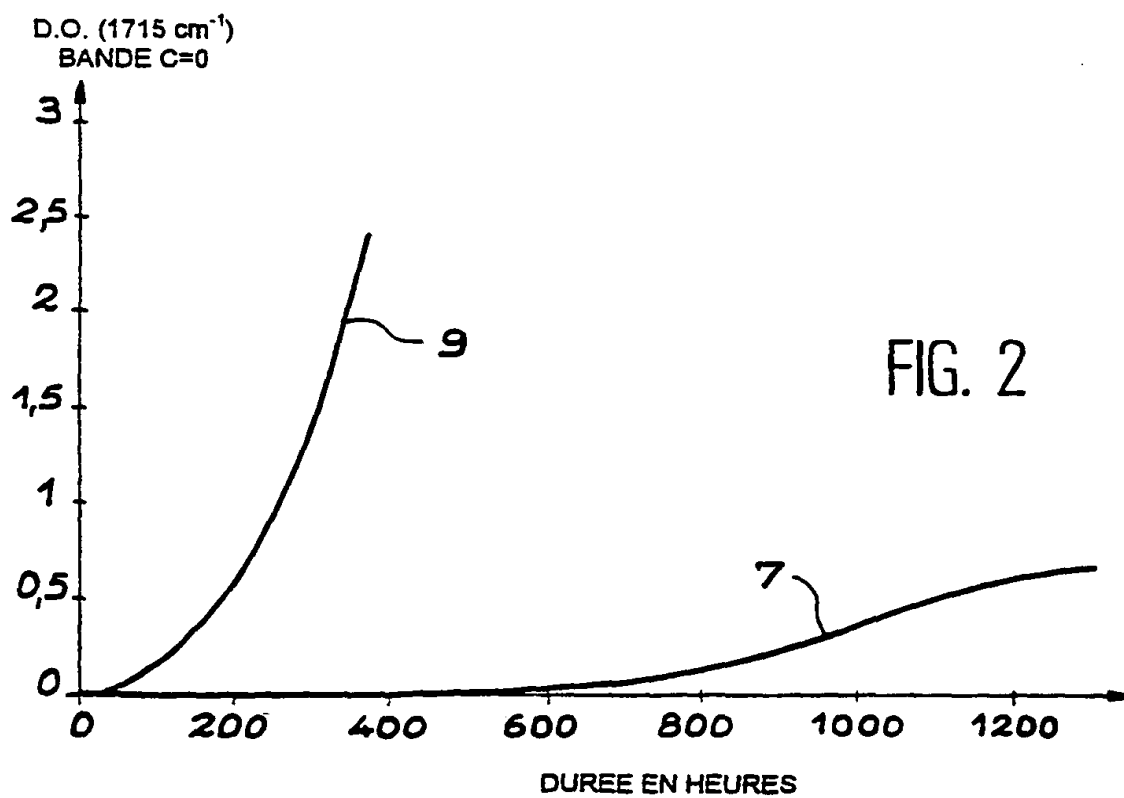
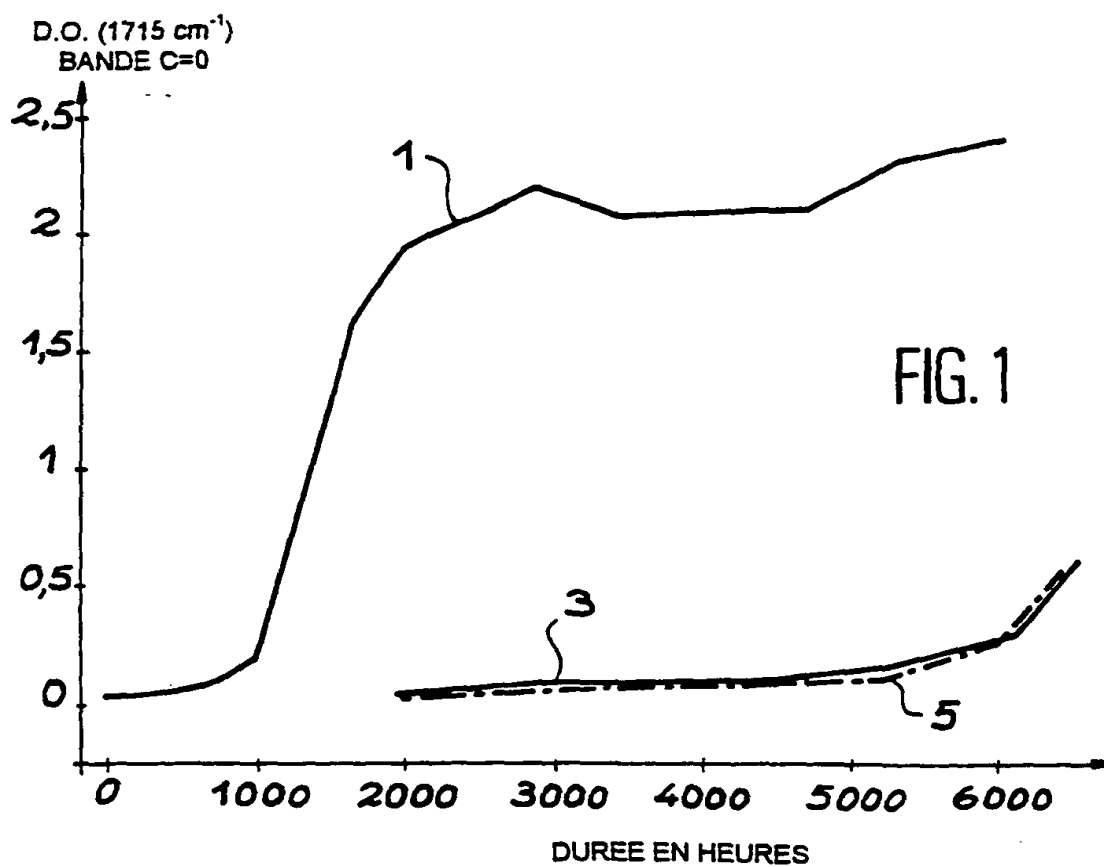
15. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère conducteur présente une conductivité d'au moins environ 10^{-9}S.cm^{-1} .

16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère conducteur est un polymère conducteur simple, un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant ou un copolymère contenant au moins un système conjugué.

17. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère conducteur est choisi parmi le polythiophène, les polyalkylthiophènes, la polyaniline, le polypyrrole, le polyacétylène, le polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

18. Utilisation du matériau isolant à résistance thermique améliorée obtenu par le procédé selon l'une

quelconque des revendications 9 à 17 dans la fabrication de câbles à haute et/ou à très haute tension.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 99/02238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L101/00 C08L23/04 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 21694 A (UNIV SYDNEY TECH ;METAL MANUFACTURES LTD (AU); CONN COSTA (AU); BO) 18 July 1996 (1996-07-18) page 3, line 3 - line 6 page 3, line 22 -page 4, line 5 page 4, line 22 - line 28 page 5, line 7 - line 10	1-19
X	US 5 254 633 A (HAN CHIEN-CHUNG ET AL) 19 October 1993 (1993-10-19) column 2, line 38 - line 43 column 2, line 62 -column 3, line 3 column 3, line 31 column 3, line 44 - line 63 column 31, line 15 - line 23 column 32, line 17 - line 27; claims -/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 1999

Date of mailing of the international search report

12/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/02238

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WD 95 28716 A (NESTE OY ;KARHU ESA (FI); KAERNAE TOIVO (FI); LAAKSO JUKKA (FI); S) 26 October 1995 (1995-10-26) page 2, line 23 - line 30 page 8, line 5 - line 7 page 8, line 32 - line 33; claims -----</p>	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 99/02238

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9621694 A	18-07-1996	AU 4380496 A EP 0802943 A	31-07-1996 29-10-1997
US 5254633 A	19-10-1993	NONE	
WO 9528716 A	26-10-1995	FI 941783 A AU 1709695 A EP 0756748 A	19-10-1995 10-11-1995 05-02-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCT/FR 99/02238

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L101/00 C08L23/04 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08L H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 21694 A (UNIV SYDNEY TECH ;METAL MANUFACTURES LTD (AU); CONN COSTA (AU); BO) 18 juillet 1996 (1996-07-18) page 3, ligne 3 - ligne 6 page 3, ligne 22 -page 4, ligne 5 page 4, ligne 22 - ligne 28 page 5, ligne 7 - ligne 10	1-19
X	US 5 254 633 A (HAN CHIEN-CHUNG ET AL) 19 octobre 1993 (1993-10-19) colonne 2, ligne 38 - ligne 43 colonne 2, ligne 62 -colonne 3, ligne 3 colonne 3, ligne 31 colonne 3, ligne 44 - ligne 63 colonne 31, ligne 15 - ligne 23 colonne 32, ligne 17 - ligne 27; revendications	1-17

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office European des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clemente Garcia, R

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 95.28716 A (NESTE OY ; KARHU ESA (FI); KAERNAE TOIVO (FI); LAAKSO JUKKA (FI); S) 26 octobre 1995 (1995-10-26) page 2, ligne 23 - ligne 30 page 8, ligne 5 - ligne 7 page 8, ligne 32 - ligne 33; revendications</p> <p>-----</p>	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

International No

PCT/FR 99/02238

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9621694 A	18-07-1996	AU 4380496 A EP 0802943 A	31-07-1996 29-10-1997
US 5254633 A	19-10-1993	AUCUN	
WO 9528716 A	26-10-1995	FI 941783 A AU 1709695 A EP 0756748 A	19-10-1995 10-11-1995 05-02-1997

